

Attorney Docket: 037110.52632US  
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: LOTHAR ZIPFEL ET AL.

Serial No.: To Be Assigned Group Art Unit: To Be Assigned

Filed: November 14, 2003 Examiner: To Be Assigned

Title: NON-COMBUSTIBLE POLYESTERPOLYOL AND/OR  
POLYETHERPOLYOL PREBLEND FOR PRODUCING FOAMED  
PRODUCTS

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 101 23 604.2, filed in Germany on May 16, 2001, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

November 14, 2003

Respectfully submitted,



J. D. Evans

Registration No. 26,269

Lawrence E. Carter

Registration No. 51,532

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 23 604.2  
**Anmeldetag:** 16. Mai 2001  
**Anmelder/Inhaber:** Solvay Fluor und Derivate GmbH,  
Hannover/DE  
**Bezeichnung:** Nichtbrennbare Polyesterpolyol- und/oder  
Polyetherpolyolvormischung zur Herstellung von  
Schaumprodukten  
**IPC:** C 08 G, C 08 K, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. Juni 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Hoß", is placed below the typed title "Der Präsident". The signature is written in a cursive, flowing style.

*Hoß*

## Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf nichtbrennbare Polyetherpolyol und/oder Polyesterpolyolvermischungen zur Herstellung von Schaumprodukten, insbesondere PU-Schaumstoffen, wobei die Vormischung aus Polyol, mehr als 4 Gew.-% einer binären Treibmittelmischung aus HFC 365mfc und einem weiteren Fluorkohlenwasserstoff und 10 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels auf Phosphorbasis besteht.

## Patentansprüche

1. Nichtbrennbare Vormischung zur Herstellung von Schaumprodukten aus Polyetherpolyol und/oder Polyesterpolyol, Zusatzstoffen wie Katalysator, Stabilisator, weitere Additive und Treibmittel, gekennzeichnet durch 4 bis 35 Gew.-% einer binären Treibmittelmischung und 10 bis 20 Gew.-% einer Phosphorverbindung.
2. Nichtbrennbare Vormischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als binäre Treibmittelmischung eine Mischung aus a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1,2,3,3-Heptafluorpropan oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan enthalten ist.
3. Nichtbrennbare Vormischung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese 10 bis 15 Gew.-% binäres Treibmittelgemisch enthält.
4. Nichtbrennbare Vormischung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphorverbindung Triethylphosphat oder Tris-chlorisopropylphosphat enthalten sind.
5. Nichtbrennbare Vormischung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese 10 bis 15 Gew.-% der Phosphorverbindung enthält.

Solvay Fluor und Derivate GmbH  
30173 Hannover

Nichtbrennbare Polyesterpolyol- und/oder  
Polyetherpolyolvormischung zur  
Herstellung von Schaumprodukten

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft nichtbrennbare Polyesterpolyol- und/oder Polyetherpolyolvormischungen zur Herstellung von Schaumstoffen, insbesondere von Polyurethanschaumprodukten.

Polyurethanschäume werden durch Umsetzung von Isocyanaten mit einem Polyol oder einer Polyolmischung in Gegenwart von Treibmittel, vorzugsweise Hydrofluoralkanen hergestellt.

Die Verwendung von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC365mfc) als Treibmittel zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen ist bekannt. Da 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan einen Flammpunkt unter -27 °C besitzt, gilt es als leicht entzündliche Flüssigkeit und seiner Verwendung als Treibmittel sind Grenzen gesetzt. Üblicherweise wird daher 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan im Gemisch mit anderen Fluorkohlenwasserstoffen eingesetzt.

Bekannte Treibmittelmischungen enthalten neben HFC365mfc z. B. 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a) oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC 227ea) oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC 245fa). Diese Treibmittelgemische haben keinen Flammpunkt und eignen sich zur Herstellung von geschäumten Kunststoffen.

Es ist ebenfalls bekannt und üblich, zur Schaumherstellung zunächst aus den verschiedenen Einsatzstoffen sogenannte Vormischungen herzustellen, die dann mit dem Isocyanat zur

Reaktion gebracht werden. Zur Herstellung der Vormischung werden Polyole oder Polyether, Treibmittel, Katalysatoren und gegebenenfalls weitere Additive in den benötigten Mengen miteinander vermischt. Die Schäume werden dann durch Inkontaktbringen der Vormischung mit dem Isocyanat bzw. Isocyanaten hergestellt.

Werden Vormischungen unter Verwendung von den genannten Treibmittelmischungen hergestellt, kann es bei Überschreitung einer kritischen Treibmittelmenge überraschenderweise dazu kommen, daß das gesamte System aufgrund des niedrigen Flammpunktes als brennbar einzustufen ist, obwohl Treibmittelmischung und Polyolsystem für sich nicht brennbar sind.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine nichtbrennbare, stabile Vormischung zur Herstellung von Schaumstoffen bereitzustellen, die auch bei einem Treibmittelanteil von mehr als 4 Gew.-% im System keinen Flammpunkt aufweisen.

Erfindungsgemäße Vormischungen bestehen aus

- a) Polyol, vorzugsweise werden Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole eingesetzt.
- b) 4 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Treibmittelmischung, wobei die Treibmittelmischung neben HFC365mfc mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise 7 Gew.-% eines weiteren Fluorkohlenwasserstoffes, vorzugsweise HFC134a, HFC227ea oder HFC245fa enthält, und
- c) 10 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% einer Phosphorverbindung, vorzugsweise Triethylphosphat oder Tris-chlorisopropylphosphat.

Als Phosphorverbindung können ebenfalls bekannte Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis eingesetzt werden.

Der Vormischung werden in bekannter Art und Weise weitere Zusatzstoffe wie z. B. Katalysator, Stabilisator und weitere Additive zugemischt.

Die erfundungsgemäße Vormischung wird in bekannter Art und Weise mit dem Isocyanat bzw. Isocyanaten in Kontakt gebracht und verschäumt.

Zur Herstellung der Polyurethanschäume werden üblicherweise Polyisocyanate beispielsweise mit 2 bis 4 Isocyanatgruppen eingesetzt. Ihre Herstellung und die dafür verwendbaren Grundchemikalien sind bekannt.

Diese Isocyanate weisen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 C-Atomen auf. Technisch besonders bevorzugte Ausgangskomponenten sind beispielsweise 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat und deren Mischungen. Es können auch sogenannte modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, welche Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Alphanatgruppen, Isocyanoratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen enthalten.

Weitere Ausgangskomponenten sind Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Es handelt sich insbesondere um Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000, welche vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisen und außerdem Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen können.

Als weitere Hilfs- und Zusatzmittel kann man dem zu verschäumenden System zusätzlich chemische Treibmittel wie Wasser einsetzen. Einsetzbar sind auch Katalysatoren wie beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylcyclohexylamin,

und/oder organische Metallverbindungen. Es können oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Emulgatoren oder Schaumstabilisatoren, beispielsweise Siloxanpolyetherkopolymere eingesetzt werden, Reaktionsverzögerer, Zellregler wie Paraffine, Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane, Pigmente und Farbstoffe. Einsetzbar sind weiterhin Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Füllstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Nukleisierungsmittel, Porenreglersubstanzen oder Biocid-wirksame Wirkstoffe.

Gut geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 96/14354 genannt. Dazu zählen organische Amine, Aminoalkohole und Aminoether wie Morphinoverbindungen, beispielsweise Dimethylcyclohexylamin, Diethanolamin, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropyl-ether, 2-Dimethylaminoethylether, 2,2-Dimorpholinodiethyl-ether, N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, N-Dimethylmorpholin. Auch metallorganische Verbindungen wie beispielsweise Zinn-, Kobalt- oder Eisenverbindungen sind brauchbar als Katalysator. Einsetzbar ist beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat, Dibutylzinndilaurat und Eisenacetonylacetat.

Der Vorteil der erfundungsgemäßen Vormischung besteht darin, daß durch die Zugabe von Flammenschutzmitteln wie Triethylphosphat, Tris-chlorisopropylphosphat und weiteren Phosphaten bzw. Phosphonaten offensichtlich das Löseverhalten der Komponenten modifiziert wird, so daß der Flammpunkt sich erhöht und die Einstufung "brennbar" entfällt. Somit ist eine einfache Lagerung und Transport der Vormischung möglich.

#### Beispiel 1:

Polyetherpolyol (Tercarol A350) wurde mit 10 Gew.-% Treibmittel (bezogen auf Polyol) gemischt und der Flammpunkt bestimmt. Als Treibmittel wurde ein binäres Gemisch aus 94 % HFC 365mfc und 6 Gew.-% HFC 227ea verwendet.

Flammpunkt nach DIN EN ISO 13736: 15 °C

**Beispiele 2 bis 5:**

Eine Vormischung wurde analog Beispiel 1 aus Polyetherpolyol (Tercarol A350) und 10 Gew.-% binäres Treibmittelgemisch hergestellt sowie zusätzlich Triethylphosphat (TEP) oder Tris-chlorisopropylphosphat (TCPP) hinzugefügt. Der Flammepunkt wurde nach DIN EN ISO 13763 bestimmt. Es konnte kein Flammepunkt ermittelt werden.

**Tabelle 1**

Beispiele	Treibmittelgemisch	Verhältnis	Phosphorverbindung
2	HFC 365mfc/HFC 227ea	94:6	10 Gew.-% TEP
3	HFC 365mfc/HFC 227ea	94:6	13 Gew.-% TCCP
4	HFC 365mfc/HFC 134a	93:7	15 Gew.-% TEP
5	HFC 365mfc/HFC 245fa	75:25	10 Gew.-% TEP